

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/07444 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 7/18, 7/21,  
C08L 83/10, A61K 6/093

D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer  
[DE/DE]; Kienbachstrasse 2b, D-82211 Herrsching (DE).  
SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Bergstrasse 30,  
D-86911 Diessen-Obermühlhausen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06639

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Juli 2000 (12.07.2000)

(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner,  
Poschingerstrasse 6, D-81628 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 34 407.8 22. Juli 1999 (22.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229  
Seefeld (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BISSINGER, Pe-  
ter [DE/DE]; Vorhölzerstr. 10, D-86911 Diessen  
(DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROLYZABLE SILANES AND POLYMERIZABLE SILANES WITH LOW VISCOSITY AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: HYDROLYSIERBARE UND POLYMERISIERBARE SILANE MIT GERINGER VISKOSITÄT UND DE-  
REN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to hydrolyzable and polymerizable, low viscous and flexible silanes of general formula (I):  $B\{(A)_d-R'-U-R'-SiX_aR_b\}_c$  wherein the radicals and indices have the following meanings: B = a monovalent tetraivalent straight-chained or cross-linked organic radical with at least one C=C double bond and 4-50 carbon atoms; X = hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or  $NR''_2$ . R = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl; R' = alkylene, alkenylene, arylene, arylenealkylene or alkylenearylene with respectively 0-10 carbon atoms, whereby said radicals can be interrupted by oxygen and sulphur atoms or by amino groups; R'' = hydrogen, alkyl or aryl; U = an inorganically modified organic radical which has a siloxane, carbosilane or carbosiloxane skeleton with at least two (siloxane, carbosiloxane) silicon or germanium atoms or one (carbosilane) silicon or germanium atom and 1-15 C atoms as well as up to 5 additional heteroatoms from the group of O, S, N; A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O),  $NR''C(O)$ ; a = 1, 2 or 3; b = 0, 1 or 2; a + b = 3; c = 1, 2, 3 or 4; d = 0 or 1. Despite their low viscosity and flexibility, the silanes do not evaporate from the materials formulated therewith and are individually suitable or suitable when combined with other constituents for the production of scratch-resistant coatings, filling materials, adhesive materials, sealing materials, shaped bodies or embedding materials.

WO 01/07444 A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare, niedrig viskose und flexible Silane der allgemeinen Formel (I):  $B\{(A)_d-R'-U-R'-SiX_aR_b\}_c$ , in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben: B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen; X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl; Alkoxycarbonyl oder  $NR''_2$ . R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl; R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können; R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, S, N aufweist; A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O),  $NR''C(O)$ ; a = 1, 2 oder 3; b = 0, 1 oder 2; a + b = 3; c = 1, 2, 3 oder 4; d = 0 oder 1. Trotz ihrer niedrigen Viskosität und ihrer Flexibilität dampfen die Silane nicht aus den mit ihnen formulierten Massen aus, und sie eignen sich alleine oder zusammen mit anderen Komponenten zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, Formkörpern oder Einbettmaterialien.



**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane mit geringer Viskosität und deren Verwendung

20

Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare Silane mit niedriger Viskosität, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung, insbesondere in  
25 dentalen Massen.

Aus der EP-A-0 682 033 und EP-A-0 450 624 sind hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die Hydroxyl- oder Carbonylgruppen bzw. Urethangruppen aufweisen. Die dort beschriebenen Moleküle sind relativ unflexibel  
30 und weisen eine hohe Kondensat-Viskosität auf, die es beispielsweise bei der Verwendung in Kompositmaterialien notwendig macht, Verdünnermonomere einzusetzen. Der Zusatz von Verdünnermonomeren hat jedoch den gravierenden

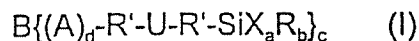
Nachteil, daß die Gefahr einer erhöhten Restmonomerauslösbarkeit und damit eine erhöhte toxikologische Bedenklichkeit bestehen.

5 Besonders für den Dentalbereich ist es erforderlich, niedrig-viskose und flexible Moleküle einzusetzen, die dennoch nicht die Neigung besitzen, aus den formulierten Massen auszudampfen, da dadurch eine leichte Handhabbarkeit im Sinne einer leichten Ausbringbarkeit aus den Aufbewahrungsbehältnissen sowie eine gesundheitliche Unbedenklichkeit besteht. Niedrig-viskose Mischungen lassen sich ferner besser mischen und führen dadurch zu besseren, homogenen  
10 Endprodukten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, organisch-modifizierte Silane bereit zu stellen, die hydrolysier- und polymerisierbar sind und die niedrigviskos und flexibel sind, ohne dabei aus den formulierten Massen auszudampfen, und die somit alleine  
15 zu beispielsweise Dentalmassen verarbeitet werden können, ohne daß es den Zusatz von Verdünnungsmonomeren bedarf.

Gelöst wird diese Aufgabe durch hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der allgemeinen Formel I:

20



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

25 B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $NR''_2$ ;

30 R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

- R" = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;  
A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR", OC(O), NR"C(O);  
U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, S, N aufweist;
- a = 1, 2 oder 3;  
b = 0, 1 oder 2;  
10 a + b = 3;  
c = 1, 2, 3 oder 4;  
d = 0 oder 1.

Die erfindungsgemäßen Silane sind niedrigviskos und flexibel und dampfen aus den mit ihnen formulierten Massen nicht aus. Sie können alleine, in Mischungen oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren oder polymerisierbaren Komponenten zu kratzfesten Beschichtungen, zu Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, zu Formkörpern oder zu Einbettmaterialien verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Silane sind universell einsetzbar und können in ein anorganisch-organisches Verbundsystem, d.h. in ein anorganisch-organisches Netzwerk eingebaut werden.

Der Abstand zwischen Silicium und reaktiver Doppelbindung ist beliebig einstellbar und das Silan kann außerdem über mehrere C=C-Doppelbindungen verfügen. Ferner weist die Kette zwischen Silicium und reaktiver Doppelbindung keine zur Ausbildung von Wasserstoff-Brücken befähigte Gruppen auf.

Die Silane der Formel I sind über die Reste B polymerisierbar und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während die im Rest B enthaltenen Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisieren.

Hinsichtlich der Formel I und aller nachfolgenden Formeln gelten ganz allgemein die nachstehenden Restedefinitionen.

- 5 Die Alkylreste sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

10

Die Alkenylreste sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

- 15 Bevorzugte Arylreste haben 6 - 20, besonders bevorzugt 6 - 15 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Acylreste haben 1 - 15 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 - 10 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Arylalkyl- und Alkylarylreste weisen 7 - 25, bevorzugt 7 - 15 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugte Alkylenreste haben 2 - 15, besonders bevorzugt 2 - 10 C-Atome. Bevorzugte Arylenreste haben 6 - 25, besonders  
20 bevorzugt 6 - 15 C-Atome. Bevorzugte Alkylenarylenreste haben 7 - 25, besonders bevorzugt 7 - 15 C-Atome. Bevorzugte Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonylreste haben 1 - 15, besonders bevorzugt 1 - 10 C-Atome. Bevorzugte Alkylamino und Dialkylaminoreste haben 1 - 15, besonders bevorzugt 1 - 10 C-Atome.

25

- Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylen- und Alkylenarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino,  
30 Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

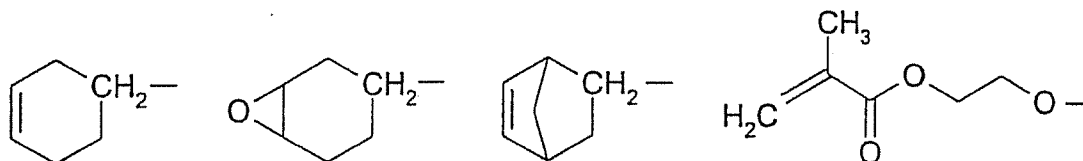
Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, beispielsweise Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, 5 Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy,  $\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{PO}_4\text{H}_2$ .

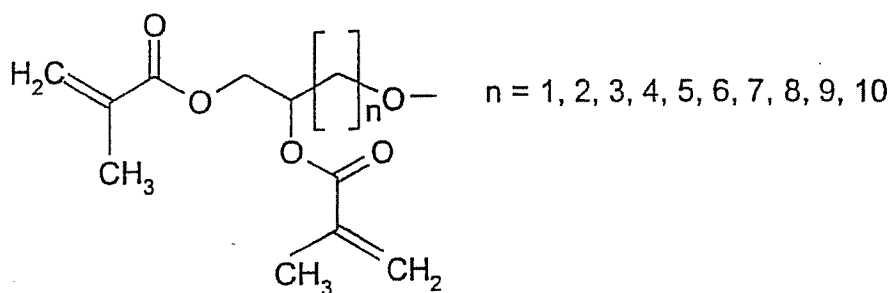
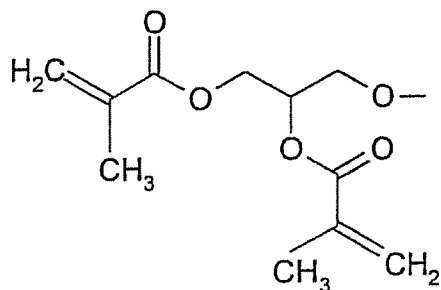
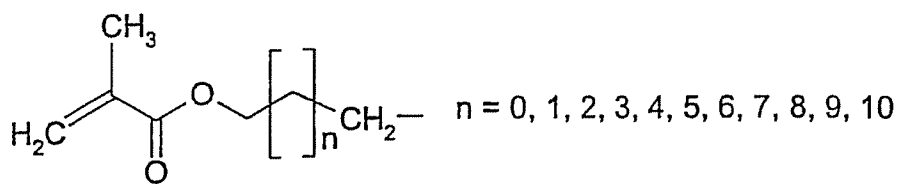
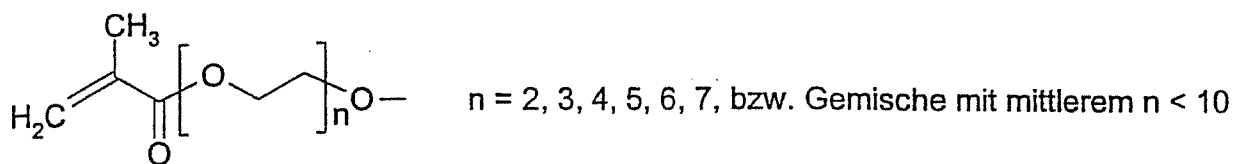
Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

10 Für  $a = 2$  bzw.  $b = 2$  können die Reste X und R jeweils dieselbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

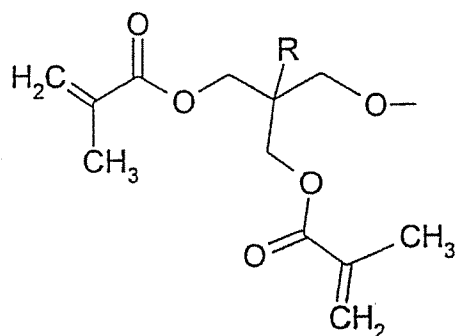
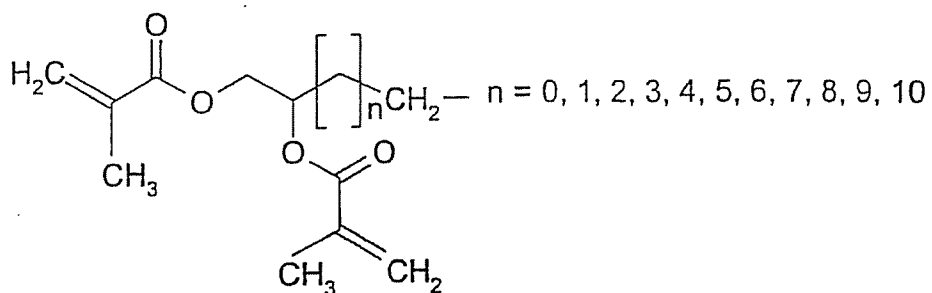
Der Rest B leitet sich von einer ein- bis vierwertigen, substituierten oder unsubstituierten Verbindung  $\text{B}((\text{A})_a\text{R}''')_c$  ab.  $\text{R}'''$  ist hierbei ein ungesättigter 15 organischer Rest, der zur Addition von SiH-Gruppierungen in einer Hydrosilylierungsreaktion geeignet ist und dabei in den Rest R' übergeht. Vorzugsweise ist  $\text{R}'''$  ein Vinyl-, Allyl-, Butenyl- oder höherer Alkenyl-Rest, der vorzugsweise keine weiteren Substituenten an der C=C-Doppelbindung aufweist. Der Rest B trägt zur Polymer-Bildung befähigte funktionelle Gruppen. Darunter sind 20 insbesondere Acrylat-, Methacrylat- (im folgenden gemeinsam als (Meth)acrylat-bezeichnet), Allyl-, Epoxy-, Oxetanyl-, Norbornenyl- und Vinylcyclopropyl-Gruppen gemeint.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Vertreter des Restes B (bei 25 Methacrylaten sind immer auch die entsprechenden Acrylate gemeint):



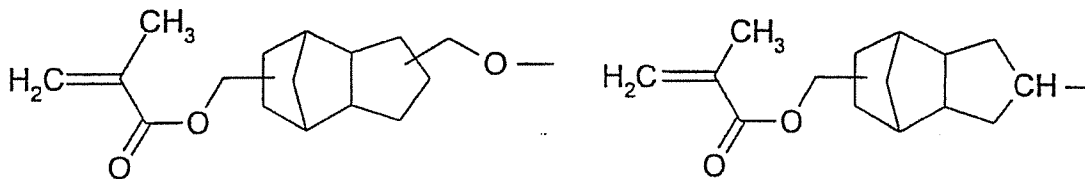
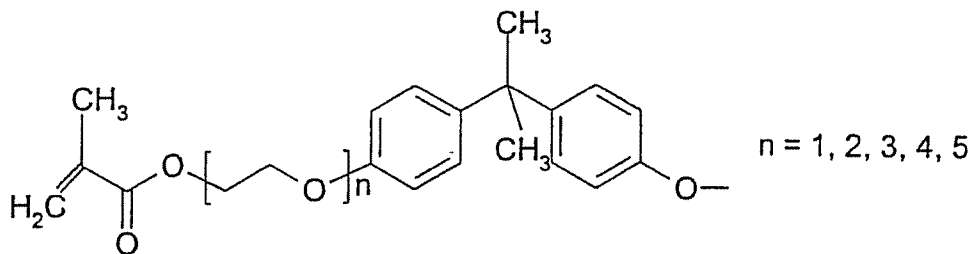
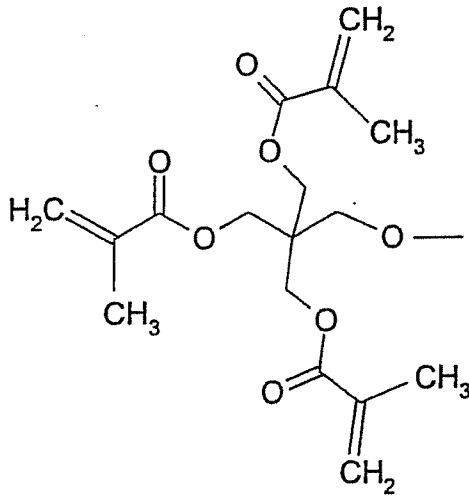


5



R = Alkyl, Aryl, Alkylaryl



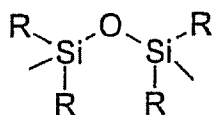


5

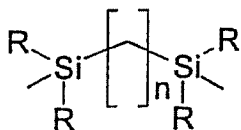
Über seine freien Valenzen ist der Rest B jeweils mit einer Gruppierung  $-(A)_n-R'$ - verknüpft.

Der Rest U leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung  $X_nR_bSi-R'-U-H$ . Diese Verbindung wird vorzugsweise aus einem linearen Di- oder  
 10 Oligo-Hydrido-Silan  $H-U-H$  und einer ungesättigten siliciumorganischen Verbindung durch Hydrosilylierung hergestellt. Linear bedeutet hier die Einschränkung, daß keine am Ring hydridofunktionalisierten Cyclosiloxane gemeint sind. Bei der Hydrosilylierung können immer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Addukt entstehen. Erfindungsgemäß ist für  
 15 jede Hydrosilylierung immer das entstehende Gemisch aus beiden gemeint.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Vertreter des Restes U:



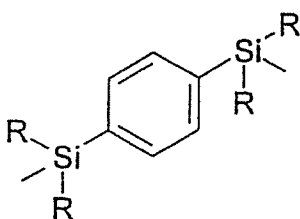
R = Alkyl, Aryl, Cycloyalkyl



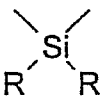
R = Alkyl, Aryl, Cycloyalkyl

n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

5



R = Alkyl, Aryl, Cycloyalkyl

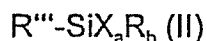


R = Alkyl, Aryl, Cycloalkyl

10

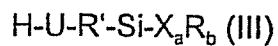
Die erfindungsgemäßen Silane können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man in an sich bekannter Weise ein C=C-ungesättigtes Silan der allgemeinen Formel II:

15



20

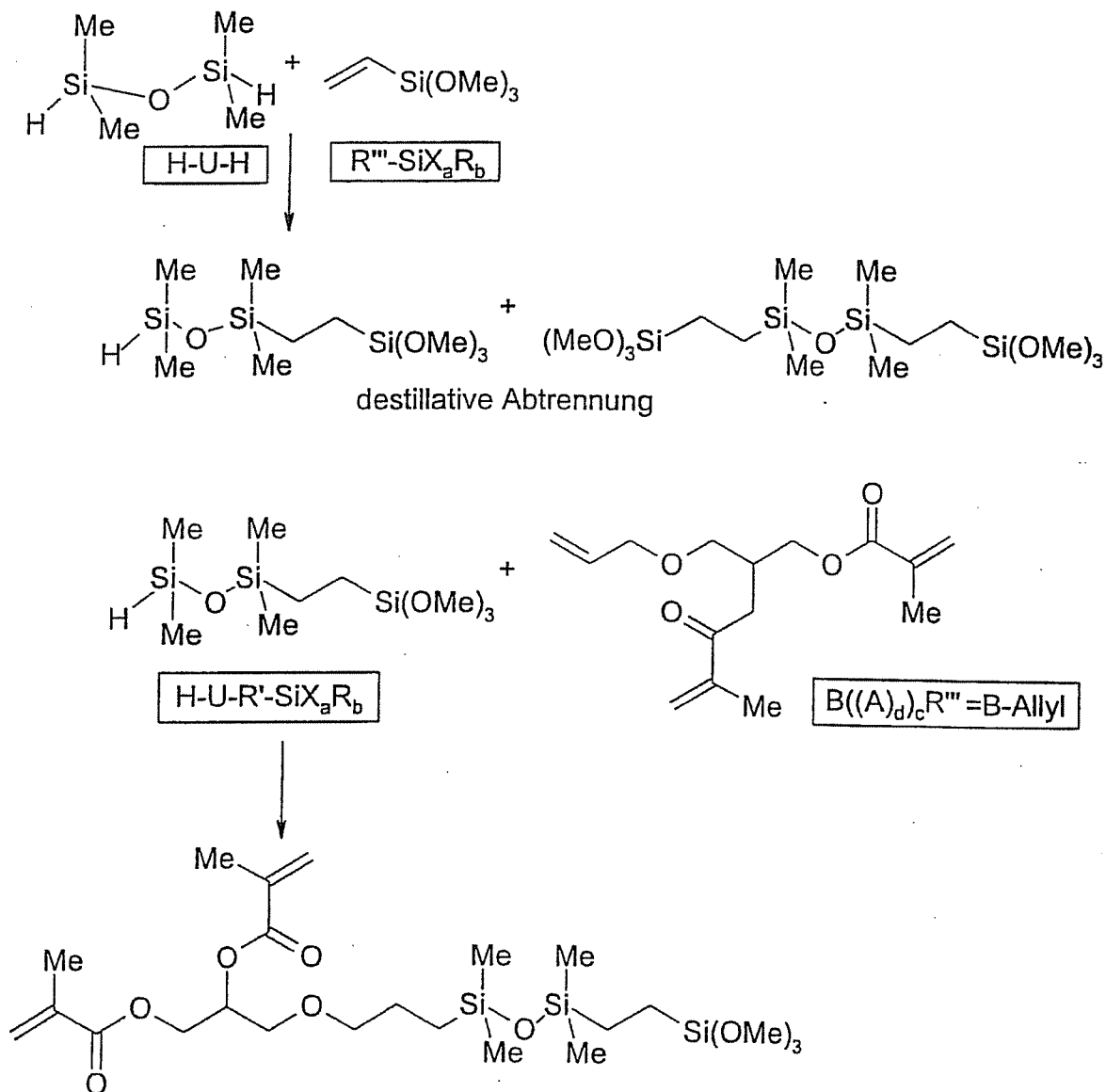
in der X, R, a, b und a+b wie in Anspruch 1 definiert sind und R''', wie zuvor erwähnt, ein ungesättigter organischer Rest ist, der zur Addition von Si-H-Gruppierungen in einer Hydrosilylierungsreaktion geeignet ist und dabei in den Rest R' gemäß obiger Definition übergeht, einer äquimolaren Additionsreaktion mit einer Verbindung der allgemeinen Formel H-U-H unterwirft, wobei das äquimolare Additionsprodukt nötigenfalls physikalisch separiert wird. U hat dabei die obige Bedeutung. Das äquimolare Additionsprodukt



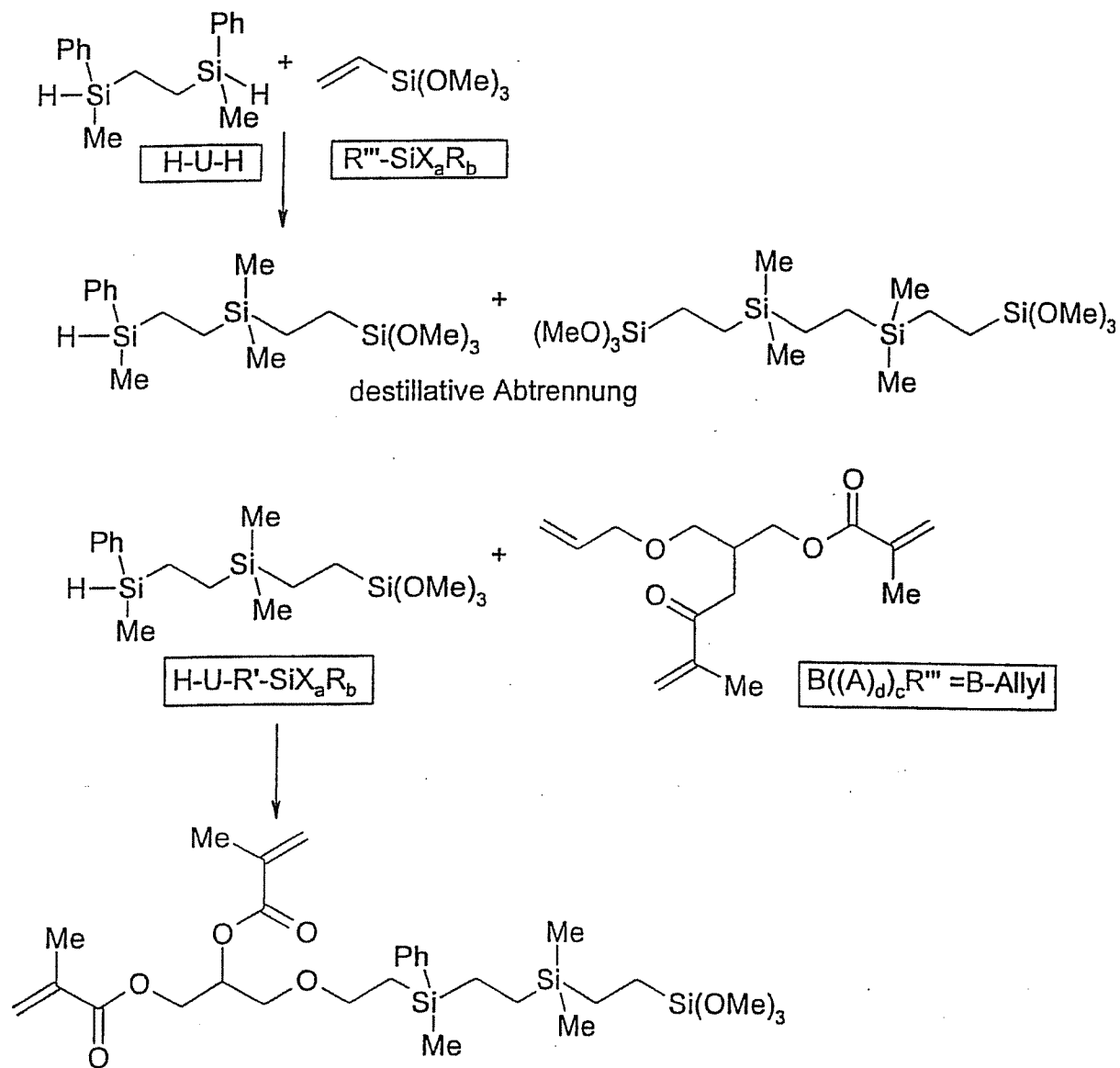
- 5 wird in ein erfindungsgemäßes Derivat überführt, indem man es in einer weiteren  
Additionsreaktion mit einer Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{B}((\text{A})_d\text{R}''')_c$  (IV)  
unterwirft, in der B, A, d, c und  $\text{R}'''$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Im Folgenden werden anhand von konkreten Reaktionsgleichungen die  
Syntheseprinzipien näher erläutert:

10



B = siehe Formelbild; X = OMe; U = Si(Me)<sub>2</sub>OSi(Me)<sub>2</sub>; R''' = Allyl; R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. CH<sub>2</sub>CH(Me); a = 3; b = 0; c = 1; d = 0.



5

B = siehe Formelbild; X = OMe; U = Si(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>2</sub>; R''' = Allyl; R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bzw. CH<sub>2</sub>CH(Me); a = 3; b = 0; c = 1; d = 0.

- 10 Bei allen diesen Reaktionstypen ist eine mehrfache, bis zu vierfache Addition der entsprechenden Silane an Verbindungen  $\text{B((A)}_d)_c\text{R}'''$  (IV) mit c = 2, 3 oder 4 möglich.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Reste  $-R'-SiX_aR_b$  (Formel V):

- $(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 5    - $(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_3$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OCH_3)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_3$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 10    - $(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OCH_3)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(CH_3)(C_2H_5)(OCH_3)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 15    - $(CH_2)_n-Si(CH_3)(C_2H_5)(OC_2H_5)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC_2H_5)(OCH_3)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_2H_5)(OC_2H_5)(OCH_3)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OCH_3)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 20    - $(CH_2)_n-Si(CH_3)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2C(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(CH_3)_2(OC(CH_3)=CH_2)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 25    - $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(OC_2H_5)_2(OC(CH_3)=CH_2)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OC_2H_5)_3$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OCH_3)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10
- 30    - $(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OCH_3)(OC_2H_5)_1$ , mit  $n = 0$  bis 10
- $(CH_2)_n-Si(C_6H_5)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ , mit  $n = 0$  bis 10.

Die erfindungsgemäßen Silane sind stabile Verbindungen und können entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Kieselsäurepolykondensaten oder zu Kieselsäureheteropolykondensaten verarbeitet werden, deren endgültige Härtung  
5 dann durch Polymerisation der C=C-Doppelbindungen erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Silane können aber auch alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Polymerisaten verarbeitet werden, die durch anschließende  
10 hydrolytische Kondensation verfestigt werden können.

Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit organischen Gruppen modifiziert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung (beispielsweise ausgehend von hydrolytisch kondensierbaren Organosilanen nach dem Sol-Gel-Prozeß) sind in großer Zahl  
15 bekannt. Derartige Kondensate finden, wie eingangs schon erwähnt, für die verschiedensten Zwecke Verwendung, beispielsweise als Formmassen oder als Lacke für Überzüge. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse besteht aber auch ein ständiges Bedürfnis nach Modifizierung der bereits bekannten Kondensate, zum einen, um dadurch neue Anwendungsgebiete  
20 zu erschließen und zum anderen, um deren Eigenschaften für bestimmte Verwendungszwecke noch weiter zu optimieren.

Die erfindungsgemäßen Silane sind im basischen oder sauren Milieu hydrolysier- und kondensierbar, ohne daß dadurch eine Verknüpfung der C=C-Doppelbindungen  
25 erfolgt. Dadurch ist es möglich, die erfindungsgemäßen Silane durch hydrolytische Kondensation in ein anorganisch-organisches Netzwerk einzubauen. Die erfindungsgemäßen Silane enthalten hydrolysierbare Gruppen X, beispielsweise Alkoxygruppen, so daß damit ein anorganisches Netzwerk (Si-O-Si-Einheiten) aufgebaut werden kann, während die im Rest B enthaltenen C=C-Doppelbindungen  
30 unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisiert werden können. Dadurch ist es möglich, organisch modifizierte, hydrolysier- und kondensierbare Silane in Beschichtungs-, Füll-, Klebe- und Dichtungsmassen, in Formkörpern und

Einbettmassen nach dem Stand der Technik durch die erfindungsgemäßen Silane zu ersetzen.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es beispielsweise in den DE-A-2 758 414, DE-A-2 758 415, DE-A-3 011 761, DE-A-3 826 715 und DE-A-3 835 968 beschrieben ist.

Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane gegebenenfalls unter Zusatz anderer copolymerisierbarer Komponenten polymerisiert. Die Polymerisation kann beispielsweise thermisch, redoxinduziert, kovalent-nucleophil und/oder photochemisch unter Einsatz von Methoden erfolgen, wie sie beispielsweise in den DE-A-3 143 820, DE-A-3 826 715 und DE-A-3 835 968 beschrieben sind.

Als weitere polymerisierbare Komponenten können Verbindungen zugesetzt werden, die radikalisch und/oder ionisch polymerisierbar sind. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind beispielsweise solche mit C=C-Doppelbindungen, wie Acrylate, Vinylcyclopropane oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen, gegebenenfalls unter Einbezug des Ringes erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten beispielsweise Ringsysteme, die kationisch ringöffnend polymerisierbar sind, wie Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder -oxetane oder Spiro-Silane, wie sie aus der DE-C-4 125 201 bekannt sind.

Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Die Herstellung dieser Systeme ist beispielsweise im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318 beschrieben. Desweiteren

können die erfindungsgemäßen Silane in Systemen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in der DE-A-4 405 261 beschrieben sind.

5 Ferner ist es möglich, andere bekannte, silan-gebundene cyclische Systeme zuzusetzen, die mit einpolymerisiert werden können. Solche Systeme sind beispielsweise solche, die Epoxide enthalten. Deartige Systeme sind bei der Herstellung der Spiro-Silane der DE-C-4 125 201 beschrieben.

10 Die erfindungsgemäßen Silane stellen hoch reaktive Systeme dar, die zu Poly(hetero)kondensaten führen, die beispielsweise bei UV-Bestrahlung innerhalb kürzester Zeit zu mechanisch stabilen Überzügen oder Form- bzw. Füllkörpern führen. Die erfindungsgemäßen Silane sind über einfache Additionsreaktionen herstellbar und können durch geeignete Auswahl der Ausgangsverbindungen eine variierbare Anzahl reaktiver Gruppen unterschiedlicher Funktionalität aufweisen.

15 Bei Anwesenheit von zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen im Rest B ist die Ausbildung eines dreidimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Über den Abstand zwischen dem Si-Atom und dem Rest B, d.h. über die Kettenlänge, und über die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen in dieser Kette, können die mechanischen Eigenschaften (z.B. Flexibilität) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Adsorption, Brechzahl, Haftung) der Poly(hetero)kondensate beeinflusst werden. Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z.B. Alkoxygruppen) silicon- oder glasartige Eigenschaften der Poly(hetero)kondensate eingestellt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Silane besitzen relativ hohe Molekulargewichte und dementsprechend eine verminderte Flüchtigkeit gegenüber reinen (Meth)Acrylatmonomeren, so daß die toxische Gefährdung während der Verarbeitung und Applikation geringer ist. Bei der anorganischen und/oder organischen Vernetzung bilden sich Polysiloxane mit nochmals erniedrigter  
30 Flüchtigkeit, die damit das Toxizitätsproblem der Acrylatkomponenten völlig beheben.



Berücksichtigt man dann noch die Variationsmöglichkeiten der cokondensierbaren und copolymerisierbaren Komponenten, so wird offenbar, daß über die erfindungsgemäßen Silane Kieselsäure(hetero)polykondensate zur Verfügung gestellt werden, die in vielfältiger Weise an vorgegebene Einsatzgebiete angepaßt werden können und die deshalb auf allen Gebieten, auf denen bereits bisher  
5 Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt wurden, Verwendung finden können, aber auch neue Verwendungsmöglichkeiten eröffnen, beispielsweise auf dem Gebiet der Optik, der Elektronik, der Medizin, insbesondere der Dentalmedizin, der Optoelektronik und der Verpackungsmittel für Lebensmittel.

10

Die erfindungsgemäßen Silane können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepaßte Additive enthalten, beispielsweise übliche Lackadditive, Lösungsmittel, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufsmittel und Pigmente.

15

Die erfindungsgemäßen Silane oder die silanhaltigen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff-, oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgußmassen, von Fasern, Partikeln, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen und von Einbettmaterialien.

20

Beschichtungen und Formkörper aus den erfindungsgemäßen Silanen haben den Vorteil, daß sie photochemisch strukturierbar sind. Spezielle Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik (durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen,  
25 Elektrotacklackierung), der Einsatz für optische, optoelektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, die Herstellung von kratzfesten, abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen von Formkörpern, beispielsweise durch Spritzguß, Formgießen, Pressen, Rapid-Prototyping oder Extrusion, und die Herstellung von Compositen, beispielsweise mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.

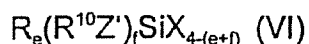
30

Neben den erfindungsgemäßen Silanen der Formel I können noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums, des Bors, des Aluminiums, des Phosphors, des Zinns, des Bleis, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden oder

Actiniden eingesetzt werden. Diese Verbindungen können entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form zur Herstellung der Polykondensate herangezogen werden. Bevorzugt ist es, wenn mindestens 10 Mol-%, insbesondere mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, der zur Herstellung der Kieselsäure(hetero)polykondensate herangezogenen Ausgangsmaterialien Siliciumverbindungen sind.

Ebenso ist es bevorzugt, wenn den Kieselsäure(hetero)polykondensaten mindestens 5 Mol-%, beispielsweise 25 bis 100 Mol-%, insbesondere 50 bis 100 Mol-%, und speziell 75 bis 100 Mol-%, jeweils auf der Basis monomerer Verbindungen, an einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Silane zugrunde liegen.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VI besonders bevorzugt:



in der die einzelnen Reste R,  $R^{10}$ , X und  $Z'$  gleich oder verschieden sind, die Reste R und X wie oben definiert sind und die Reste  $R^{10}$  und  $Z'$  und die Indices e und f die folgende Bedeutung haben:

$R^{10}$  = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können;

$Z'$  = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe;

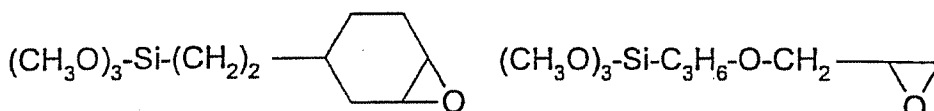
e = 0, 1, 2 oder 3;

f = 0, 1, 2 oder 3, mit  $e + f = 1, 2$  oder 3.

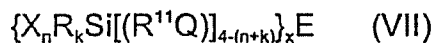
Solche Silane sind beispielsweise in der DE-C-34 07 087 beschrieben.

Spezielle Beispiele für hydrolytisch kondensierbare Silane der allgemeinen Formel VI sind:

CH<sub>3</sub>-Si-Cl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Si-Cl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,  
 5 CH<sub>2</sub>=CH-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si-Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-Si(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,  
 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Si-Cl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Si-(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)-Si-Cl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Si-Cl, (t-  
 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si-Cl, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SH,  
 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Cl, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-O-C(O)-  
 C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>)-Si-Cl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>-Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>CN,



Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VII ebenfalls bevorzugt:



in der die einzelnen Reste Q, R, R<sup>11</sup> und X jeweils gleich oder verschieden sind, R und X die obige und Q, E, R<sup>11</sup>, n, k, l und x die folgende Bedeutung haben:

20 Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR'', mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

E = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung E' mit mindestens einer (für l = 1 und Q = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw.

25 mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

R<sup>11</sup> = Alkyl, Aryl oder Alkylarylen;

n = 1, 2 oder 3;

k = 0, 1 oder 2;

30 l = 0 oder 1;

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung E' minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindung in der Verbindung E' ist, wenn I = 1 und Q für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht.

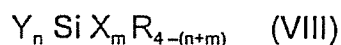
5 Solche Silane sind in der DE-A-4 011 044 und in der EP-A-91 105 355 beschrieben.

Der Rest E leitet sich von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen, beispielsweise Vinyl-, Allyl-, Acryl- und/oder Methacrylatgruppen, und 5 bis 50, vorzugsweise 6 bis 30  
 10 Kohlenstoffatomen ab. Vorzugsweise leitet sich E von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit zwei oder mehreren Acrylat- oder Methacrylatgruppen ab (derartige Verbindungen werden im folgenden als (Meth)Acrylate bezeichnet).

15 Falls die Verbindung E' substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten ausgewählt sein.

Die erfindungsgemäßen Silane müssen für die Weiterverarbeitung zu den Poly(hetero)kondensaten nicht unbedingt extra isoliert werden. Es ist auch möglich,  
 20 in einem Eintopf-Verfahren, diese Silane zunächst herzustellen und dann - gegebenenfalls nach Zusatz weiterer hydrolysierbarer Verbindungen - hydrolytisch zu kondensieren.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch  
 25 kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VIII ebenfalls besonders bevorzugt:



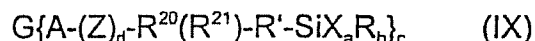
30 in der die einzelnen Reste X, Y und R jeweils gleich oder verschieden sind und X und R die obige und Y, n und m die folgende Bedeutung haben:

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten  
 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonanrest enthält;  
 n = 1, 2 oder 3;  
 m = 1, 2 oder 3, mit  $n + m \leq 4$ .

5

Diese Spiro-Silane sind über die Reste X hydrolysierbar und über die Reste Y polymerisierbar und sie sind in der DE-C-4 125 201 ausführlichst beschrieben.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen, hydrolytisch  
 10 kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden  
 können, sind solche der allgemeinen Formel IX ebenfalls bevorzugt:



15 in der die Reste X, R und R' die obige Bedeutung und die übrigen Reste und Indices  
 die folgende Bedeutung haben:

G = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit  
 mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

20 A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

$R^{20}$  = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
 wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch  
 Aminogruppen unterbrochen sein können, und

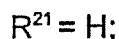
25  $R^{21}$  = COOH;

oder

A = O, S oder NH für d = 1 und

30 Z = CO und

$R^{20}$  = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
 wobei diese Rest durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch  
 Aminogruppenunterbrochen sein können, und



oder

5     $A = O, S, NH$  oder  $COO$  für  $d = 1$  und

$Z = CHR$ , mit  $R$  gleich  $H$ , Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

$R^{20} =$  Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch  
Aminogruppen unterbrochen sein können, und

10     $R^{21} = OH;$

oder

$A = O, S, NH$  oder  $COO$  für  $d = 0$  und

15     $R^{20} =$  Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch  
Aminogruppen unterbrochen sein können, und

$R^{21} = OH;$

20    oder

$A = S$  für  $d = 1$  und

$Z = CO$  und

$R^{20} = N$  und

25     $R^{21} = H;$

$a = 1, 2$  oder  $3;$

$b = 0, 1$  oder  $2;$

$a + b = 3;$

30     $c = 1, 2, 3$  oder  $4;$

$d = 0$  oder  $1.$

Die Silane der Formel IX sind über die Reste G polymerisierbar und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während die im Rest G enthaltenen Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisieren.

Für  $a = 2$  bzw.  $b = 2$  können die Reste X und R jeweils dieselbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

- 10 Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel  $AlR^0_3$  aufweisen, in der die Reste  $R^0$ , die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im
- 15 Zusammenhang mit den geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (beispielsweise Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.
- 20 Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen sind Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:

25  $Al(OCH_3)_3$ ,  $Al(OC_2H_5)_3$ ,  $Al(O-n-C_3H_7)_3$ ,  $Al(O-i-C_3H_7)_3$ ,  $Al(OC_4H_9)_3$ ,  $Al(O-i-C_4H_9)_3$ ,  $Al(O-s-C_4H_9)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlCl(OH)_2$ .

Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie beispielsweise Aluminiumsek.-butylat und Aluminiumisopropylat, werden besonders bevorzugt.

- 30 Geeignete hydrolysierbare Titan- oder Zirkoniumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel  $MX_yR_z$ , in der M Ti oder Zr bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen

Formel I definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen. Besonders bevorzugt ist es, wenn  $y$  gleich 4 ist.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- oder Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure.

Konkrete Beispiele für einsetzbare Zr- und Ti-Verbindungen sind die folgenden:

10  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ .

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der Polyheterokondensate eingesetzt werden können, sind beispielsweise Bortrihalogenide und Borsäureester, wie  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide, wie  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ , und Vanadylverbindungen, wie  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ .

Wie bereits erwähnt, kann die Herstellung der Poly(hetero)kondensate in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich Siliciumverbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen von Al, Ti oder Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $130^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0$  und  $30^\circ\text{C}$  bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die



- beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man beispielsweise die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen, oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten
- 5 Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, beispielsweise
- 10 von Molekularsieben und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, beispielsweise von 80%-igem Ethanol erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.
- 15 Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (beispielsweise Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Amine, insbesondere
- 20 Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Werden Spiro-Silane zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate eingesetzt, so wird die Hydrolyse bevorzugt in einem bzgl. der Spiro-Silane basischen Milieu durchgeführt. Dies wird entweder durch ein basisches Lösungsmittel, wie

25 beispielsweise Triethylamin, oder durch Zugabe von basischen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren, wie KOH, Methylimidazol erzeugt.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen

30 kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Um insbesondere bei Verwendung von von Siliciumverbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, beispielsweise in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in  
5 der ersten Stufe beispielsweise ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen, und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

10

Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck  
15 durchgeführt werden.

Das so erhaltene Poly(hetero)kondensat kann entweder als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels weiterverarbeitet werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in  
20 dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Poly(hetero)kondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung beispielsweise im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem  
25 anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

Sollen diese Poly(hetero)kondensate als Lacke für die Beschichtung (beispielsweise von Kunststoffen wie PVC, PC, PMMA, PE, PS, von Glas, Papier, Holz, Keramik, Metall usw.) eingesetzt werden, so können diesen spätestens vor der Verwendung  
30 gegebenenfalls noch übliche Lackadditive zugegeben werden, wie Färbemittel (Pigmente oder Farbstoffe), Füllstoffe, Oxidationsinhibitoren, Flammschutzmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Stabilisatoren oder dergleichen. Auch Zusätze zur Erhöhung der Leitfähigkeit (beispielsweise Graphit-Pulver, Silber-Pulver) verdienen

in diesem Zusammenhang Erwähnung. Im Falle der Verwendung als Formmasse kommt insbesondere die Zugabe von anorganischen und/oder organischen Füllstoffen in Frage, wie organische und anorganische Partikel, (Glas) Fasern, Mineralien.

5

Die endgültige Härtung der Poly(hetero)kondensate erfolgt nach Zugabe geeigneter Initiatoren thermisch, redoxinduziert, kovalent-nucleophil oder photochemisch, wobei auch mehrere Härtungsmechanismen parallel und/oder nacheinander ablaufen können. Dabei werden im Zuge der Polymerisation die C=C-Doppelbindungen  
10 verknüpft und es wird das organische Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der relativ hohen Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Silane erfahren diese bei der Härtung nur eine geringe Volumenschrumpfung.

Es ist auch möglich, dem Poly(hetero)kondensat vor der endgültigen Härtung, also  
15 vor der Polymerisation, weitere ionisch und/oder radikalisch polymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind beispielsweise solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen verläuft.

20

Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten beispielsweise Ringsysteme, die kationisch, ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spiro-Silane der allgemeinen Formel VIII. Es können aber auch  
25 Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie beispielsweise Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind beispielsweise im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318 oder im Journal of Polymer Science: Part C:  
30 Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

Erfolgt die Härtung des Poly(hetero)kondensates photochemisch, so werden diesem Photoinitiatoren zugesetzt, bei thermischer Härtung thermische Initiatoren und bei redox-induzierter Härtung Starter-Aktivator-Systeme.

- 5 Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann beispielsweise einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff (Polykondensat) enthält, Initiatoren in einer Menge von beispielsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.
- 10 Werden zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate neben den erfindungsgemäßen Silanen weitere Komponenten eingesetzt, die reaktive Doppelbindungen enthalten, wie Silane gemäß der allgemeinen Formel VII, so kann über diese Doppelbindungen ebenfalls eine Polymerisation ablaufen, die thermisch und/oder photochemisch und/oder kovalent-nucleophil und/oder redox-initiiert sein kann.

15

Als Photoinitiatoren können beispielsweise die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon-benzophenon), und andere von Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ: Darocure 1173, 1116,  
20 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin etc. Erfolgt die Härtung mit sichtbarem Licht, wie beispielsweise im Dentalbereich, so kann als Initiator beispielsweise Campherchinon eingesetzt werden.

25

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und  
30 Azobisisobutyronitril.

Als Starter-Aktivator-Systeme können hierfür übliche eingesetzt werden, wie beispielsweise aromatische Amine (beispielsweise

N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-toluidin) als Aktivatoren oder als Starter beispielsweise Dibenzoylperoxid, wobei über deren Konzentration bzw. deren Konzentrationsverhältnis die Härtingszeit entsprechend dem jeweiligen Anwendungsfall eingestellt werden kann. Weitere Amine sind beispielsweise der DE-A-4 310 733 zu entnehmen.

Bei kovalent-nucleophiler Härtung werden als Initiatoren beispielsweise Verbindungen mit mindestens einer Aminogruppe zugesetzt. Geeignete Amine sind beispielsweise der DE-A-4 405 261 zu entnehmen.

Ein mit einem Initiator versehener Lack (Poly(hetero)kondensat) auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann dann für Beschichtungen von Substraten eingesetzt werden. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren angewendet werden, beispielsweise Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Walzen, Spritzen, Aufstreichen, elektrostatisches Spritzen und Elektrotacklackierung. Erwähnt werden soll hier noch, daß der Lack nicht notwendigerweise lösungsmittelhaltig sein muß. Insbesondere bei Verwendung von Ausgangssubstanzen (Silanen) mit zwei Alkoxygruppen am Si-Atom kann auch ohne Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet werden.

Vor der Härtung läßt man vorzugsweise den aufgetragenen Lack abtrocknen. Danach kann er, abhängig von der Art des Initiators, redoxinduziert, thermisch oder photochemisch in an sich bekannter Weise gehärtet werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen von Aushärtungsmethoden möglich.

Erfolgt die Härtung des aufgetragenen Lackes durch Bestrahlen kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Härtung durchzuführen, insbesondere um noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen oder um noch weitere reaktive Gruppen in die Härtung miteinzubeziehen.

Obwohl in den Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane bereits polymerisierbare Gruppen vorhanden sind, kann es sich in bestimmten Fällen als vorteilhaft erweisen, diesen Kondensaten vor oder bei ihrer

Weiterverarbeitung (Härtung) noch weitere Verbindungen (vorzugsweise rein organischer Natur) mit beispielsweise ungesättigten Gruppen zuzugeben.

5 Bevorzugte Beispiele für derartige Verbindungen sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie davon abgeleitete Verbindungen, insbesondere Ester von vorzugsweise einwertigen Alkoholen (beispielsweise  $C_{1-4}$ -Alkanolen), (Meth)Acrylnitril, Styrol und Mischungen derselben. Im Fall der Verwendung der Poly(hetero)kondensate zur Herstellung von Beschichtungslacken können derartige Verbindungen gleichzeitig als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel wirken.

10

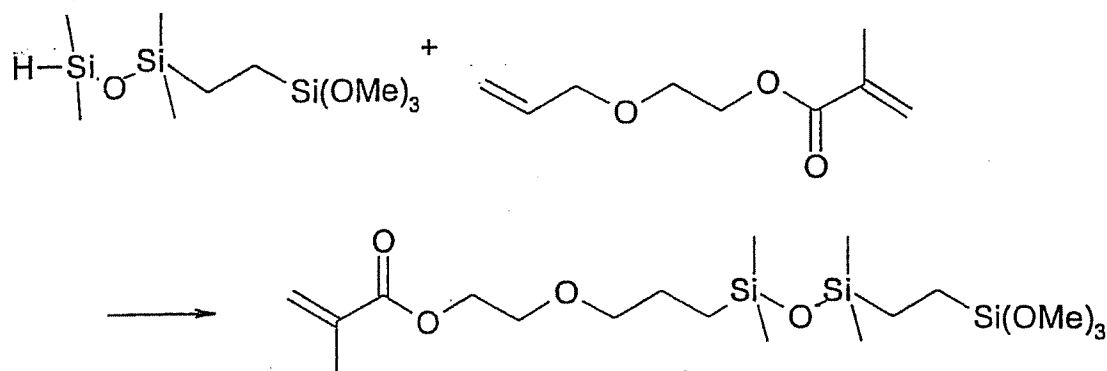
Die Herstellung von Formkörpern bzw. Formmassen aus Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann mit jeder auf diesem Gebiet gebräuchlichen Methode erfolgen, beispielsweise durch Spritzguß, Formgießen, Extrusion. Auch zur Herstellung von Kompositmaterialien (beispielsweise mit  
15 Glasfaserverstärkung) sind die Poly(hetero)kondensate auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane geeignet.

Mit den erfindungsgemäßen, mehrfach funktionellen Silanen stehen Ausgangsverbindungen zur Verfügung, die die Herstellung von  
20 anorganisch-organischen Verbundpolymeren mit den unterschiedlichsten und in weiten Bereichen einstellbaren Eigenschaften bzw. die Modifikation von bestehenden Verbundpolymeren ermöglichen. Der Einsatz solcher Materialien erstreckt sich auf die verschiedensten Zwecke und unter anderem auf die Verwendung als Bulkmaterialien, Komposite, Klebstoffe, Vergußmassen,  
25 Beschichtungsmaterialien, Haftvermittler und Bindemittel für keramische Partikel (keramische Formgebungsverfahren), zur Herstellung bzw. Primung von Füllstoffen und Fasern, von Schleifscheiben, als Einsatz im Reaktionsextruder etc.. Für die organische Polymerisation kommt die photochemisch, die thermisch sowie die chemisch (2-Komponenten, anaerob, Redox etc.) induzierte Umsetzung in Frage.  
30 Die Kombination von Selbsthärtung mit beispielsweise photoinduzierter bzw. thermischer Härtung ist ebenfalls möglich.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne daß sie durch diese beschränkt werden soll.

## Herstellungsbeispiel 1

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes von 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit Allyloxyethylmethacrylat



1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wurde nach J.V. Crivello und Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121) aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Vinyltrimethoxysilan erhalten.

10

14,1 g (0,05 M) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan werden in 100 ml trockenem Toluol unter Inertgas mit 5 mg polymer-gebundenem Wilkinson Katalysator und 8,5 g (0,05 M) Allyloxyethylmethacrylat auf 100 °C erhitzt. Nach vier Stunden sind die Allyl- und SiH-Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschwunden.

15

Man läßt abkühlen, filtriert vom Katalysator und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Es verbleibt ein farbloses, niedrigviskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 98 % der Theorie.

20



## Herstellungsbeispiel 2

### Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 1

9,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 werden mit 1,1 g (0,06  
5 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt.  
Danach wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel  
befreit. Das Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 96 % der  
Theorie erhalten.

10

## Herstellungsbeispiel 3

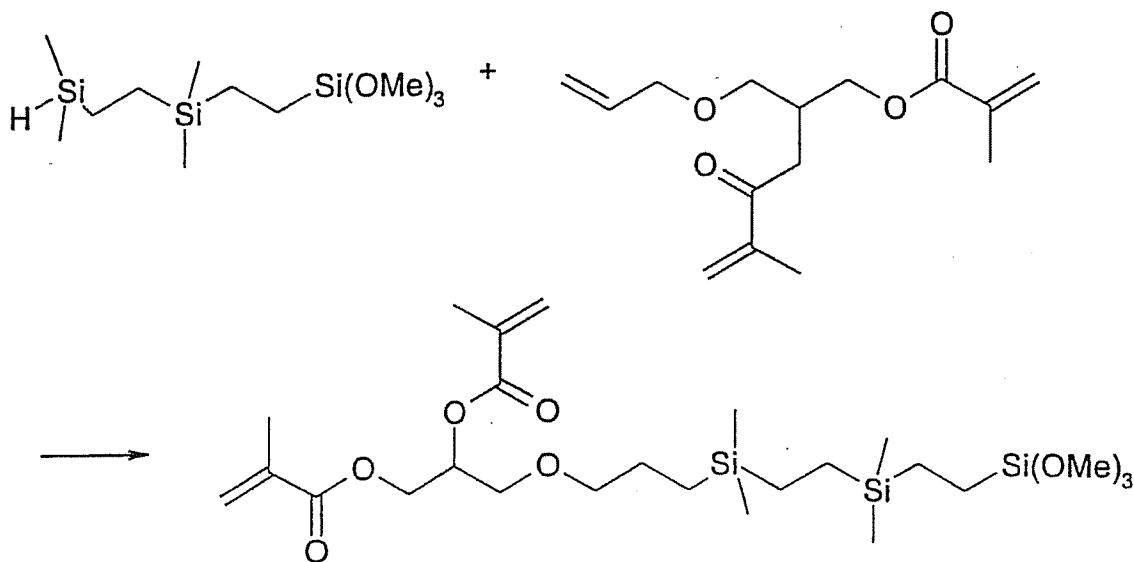
### Co-Hydrolyse des Produktes aus Beispiel 1 mit TMOS

9,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 1 werden mit 0,76 g (0,005  
15 Mol) Tetramethylorthosilikat (TMOS) versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08  
Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung  
wird mittels  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit.  
Die Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 95 % der Theorie.

20

## Herstellungsbeispiel 4

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes aus 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilabutan und Glycerindimethacrylat-allylether



5

1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilabutan wird analog 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Herstellungsbeispiel 1 aus 1,2-Bisdimethylsilylethan hergestellt. Es wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 54 % der Theorie erhalten.

10

5,9 g (0,02 M) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,4,4-tetramethyldisilabutan werden in 100 ml trockenem Toluol gelöst und mit 5 mg Deloxan Pt-Katalysator und bei Rückfluß mit 5,4 g (0,02 M) Glycerindimethacrylat-allylether versetzt. Nach Versiegen der Wärmetönung wird eine Probe gezogen und mittels IR auf die SiH-Schwingung bei 2160 cm<sup>-1</sup> geprüft. Ist diese verschwunden, wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Addukt wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 94 % der Theorie erhalten.

15

20

### Herstellungsbeispiel 5

#### Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 4

11,3 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Beispiel 4 werden mit 1,1 g (0,06 Mol) Wasser  
5 (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt. Danach wird  
mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Das  
Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 97 % der Theorie erhalten.

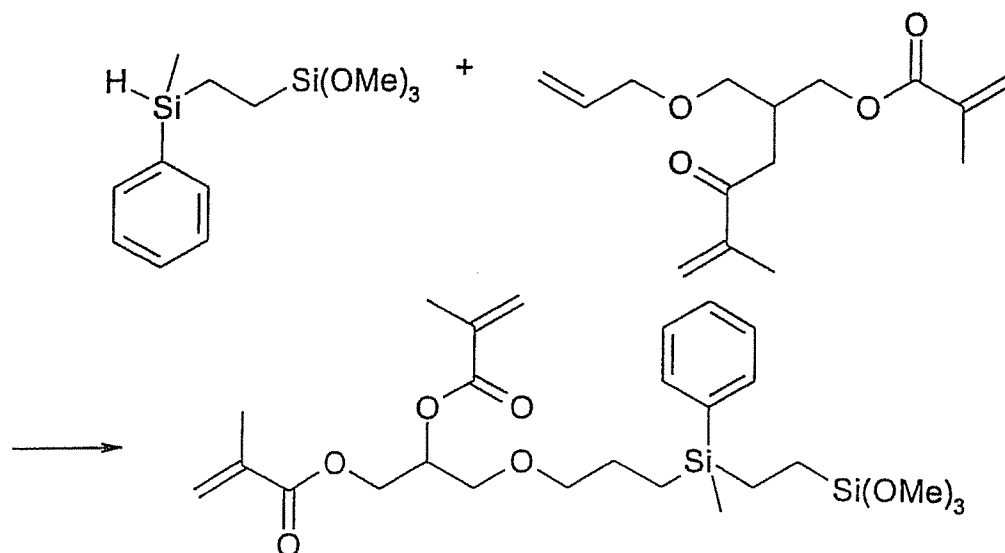
### Herstellungsbeispiel 6

#### Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 4 mit TMOS

11,3 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Beispiel 4 werden mit 0,8 g (0,005 Mol)  
Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08 Mol) Wasser  
15 (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird mittels  
NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Die  
Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 96 % der Theorie.

## Herstellungsbeispiel 7

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes aus 1-(Trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilan und Glycerindimethacrylat-allylether



5

1-(Trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilan wird analog 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Herstellungsbeispiel 1 aus 1-Methyl-1-phenylsilan hergestellt. Es wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 69 % der Theorie erhalten.

10

13,5 g (0,05 Mol) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1-methyl-1-phenylsilan werden in 100 ml trockenem Toluol gelöst und mit 5 mg Deloxan Pt-Katalysator und bei Rückfluß mit 13,4 g (0,05 Mol) Glycerindimethacrylat-allylether versetzt. Nach Versiegen der Wärmetönung wird eine Probe gezogen und mittels IR auf die SiH-Schwingung bei 2160 cm<sup>-1</sup> geprüft. Ist diese verschwunden wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Addukt wird als farbloses, hydrolyselabiles Öl in einer Ausbeute von 94 % der Theorie erhalten.

15

20

**Herstellungsbeispiel 8**

Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 7

10,8 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 7 werden mit 1,1 g (0,06  
5 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt.  
Danach wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel  
befreit. Das Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 97 % der  
Theorie erhalten.

10

**Herstellungsbeispiel 9**

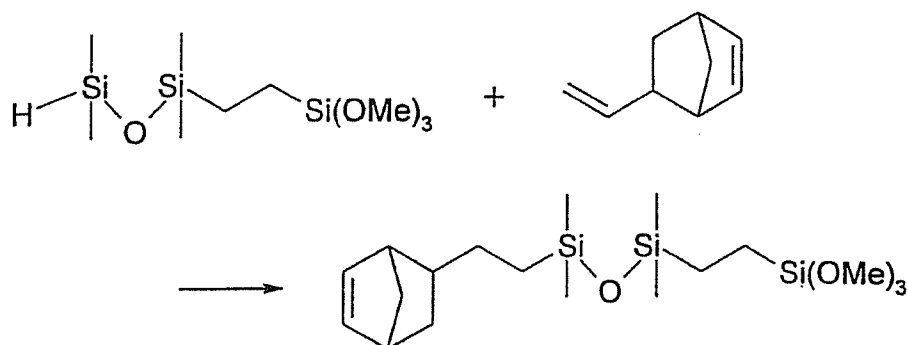
Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 7 mit TMOS

10,8 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 7 werden mit 0,8 g (0,005  
15 Mol) Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08 Mol)  
Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird  
mittels NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Die  
Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 96 % der Theorie.

20

## Herstellungsbeispiel 10

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes von 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit Vinylnorbornen



5

1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wurde nach J.V. Crivello und Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121) aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Vinyltrimethoxysilan erhalten.

10

14,1 g (0,05 Mol) 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan werden in 100 ml trockenem Toluol unter Inertgas mit 5 mg polymer-gebundenem Wilkinson Katalysator und 6,0 g (0,05 Mol) Vinylnorbornen auf 100 °C erhitzt. Nach vier Stunden sind die Vinyl-Absorptionen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verschwunden. Man läßt abkühlen, filtriert vom Katalysator und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

15

Es verbleibt ein farbloses, niedrigviskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 98 % der Theorie.

20

### Herstellungsbeispiel 11

Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 10

8,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 10 werden mit 1,1 g (0,06  
5 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt.  
Danach wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel  
befreit. Das Kondensat ist fließfähig und wird in einer Ausbeute von 96 % der  
Theorie erhalten.

10

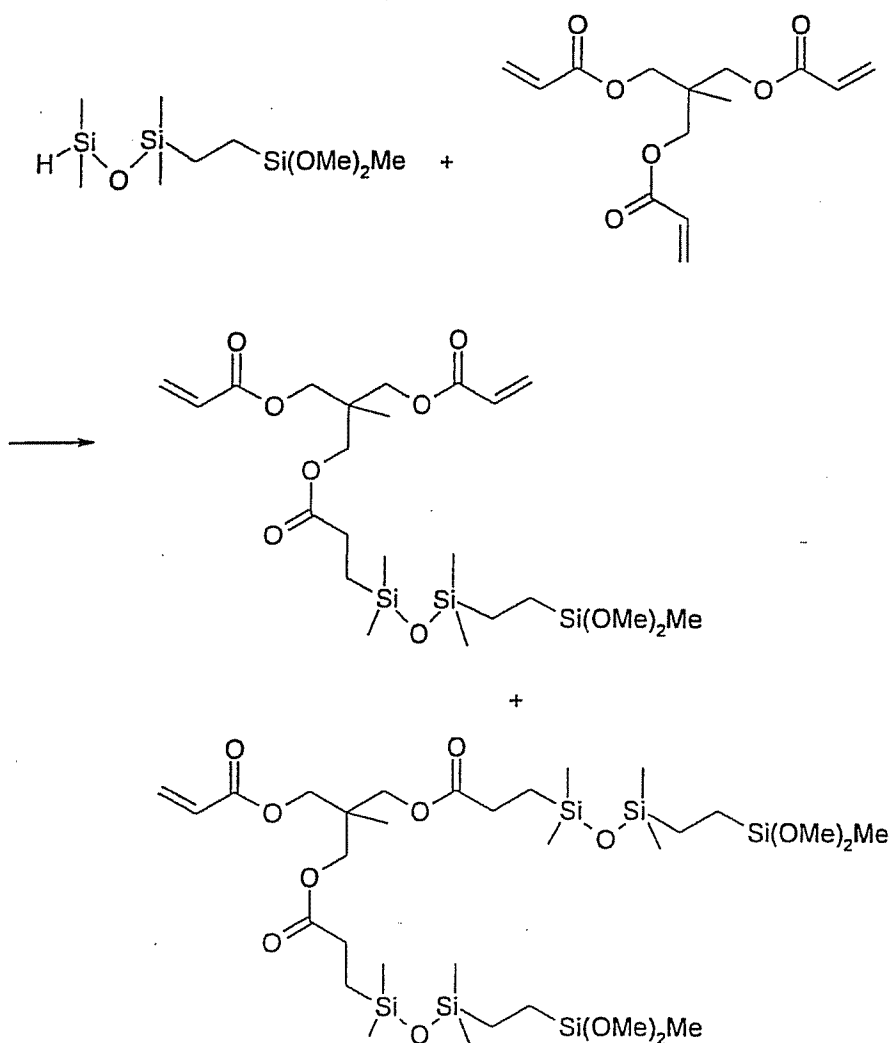
### Herstellungsbeispiel 12

Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 10 mit TMOS

8,1 g (0,02 Mol) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 10 werden mit 0,8 g (0,005  
15 Mol) Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 1,4 g (0,08 Mol)  
Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird  
mittels  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Die  
Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 95 % der Theorie.

**Herstellungsbeispiel 13**

Darstellung des Hydrosilylierungsproduktes von 1-(Methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit Trimethylolpropantriacrylat



5

1-(Methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wurde analog J.V. Crivello und Daoshen Bi (J. Polym. Sci A 31 (1993) 3121) aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Vinylmethyldimethoxysilan in einer Ausbeute von 67 % der Theorie erhalten.

10

8,0 g (0,03 Mol) 1-(Methyldimethoxysilylethyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan werden in 100 ml trockenem Toluol unter Inertgas mit 5 mg polymer-gebundenem Wilkinson Katalysator sowie 14,4 g (0,05 Mol) Trimethylolpropantriacrylat auf 100 °C erhitzt. Nach vier Stunden sind die Vinyl-Absorptionen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschwunden.



Man läßt abkühlen, filtriert vom Katalysator und zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Es verbleibt ein farbloses, niedrigviskoses Öl. Die Ausbeute beträgt 98 % der

5 Theorie.

#### Herstellungsbeispiel 14

Hydrolyse und Kondensation des Produktes aus Herstellungsbeispiel 13

10

7,5 g (0,01 Mol, bezogen auf den Dimethoxysilyl-Gehalt) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 13 werden mit 0,4 g (0,02 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) in 50 ml Essigester 24 h bei 40 °C gerührt. Danach wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, getrocknet und von Lösungsmittel befreit. Das Kondensat ist fließfähig  
15 und wird in einer Ausbeute von 96 % der Theorie erhalten.

#### Herstellungsbeispiel 15

Co-Hydrolyse des Produktes aus Herstellungsbeispiel 13 mit TMOS

20

7,5 g (0,01 Mol bezogen auf Dimethoxysilyl-Gehalt) der Verbindung aus Herstellungsbeispiel 13 werden mit 0,005 Mol Tetramethylorthosilikat versetzt und in 50 ml Essigester mit 0,7 g (0,04 Mol) Wasser (zugesetzt als 0,1 M HCl) 36 Stunden bei 36 °C gerührt. Die Lösung wird mittels NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, getrocknet  
25 und von Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute an viskosem Kondensat beträgt 95 % der Theorie.

# Patentansprüche

## 1. Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der allgemeinen Formel I



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- 10      B      =      ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;
- X      =      Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl; Alkoxy carbonyl oder  $NR''_2$ .
- R      =      Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
- 15      R'      =      Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;
- R''      =      Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- 20      U      =      ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, S, N aufweist;
- 25      A      =      C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O), NR''C(O);
- a      =      1, 2 oder 3;
- b      =      0, 1 oder 2;
- a + b      =      3;
- c      =      1, 2, 3 oder 4;
- 30      d      =      0 oder 1.

2. Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel die Reste und Indizes die folgende Bedeutung haben:

5           B       =    ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 30 Kohlenstoffatomen;

          X       =    Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl;

          R       =    Alkyl, Alkenyl, Aryl;

10          R'      =    Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

          A       =    C(O)O, OC(O)O, C(O), O, OC(O);

15          U       =    ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, N aufweist;

          a       =    1, 2 oder 3;

20          b       =    0, 1 oder 2;

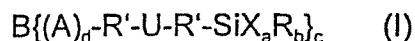
          a + b   =    3;

          c       =    1, 2, 3 oder 4;

          d       =    0 oder 1.

- 25   3. Verfahren zur Herstellung der Silane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Dihydridosiliciumverbindung mit einer Alkenylsilanverbindung, die hydrolysierbare Gruppen enthält, äquimolar umgesetzt wird und die verbliebene Hydridosilylgruppe durch erneute Hydrosilylierung mit einer mindestens zweifach ungesättigten organischen
- 30   Verbindung umgesetzt wird.

4. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Kieselsäurepolykondensaten oder von Kieselsäureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation von einer oder mehreren hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-% auf der Basis monomerer Verbindungen der hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt werden:



- in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen solche Verbindungen einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, die radikalisch oder ionisch polymerisierbar sind.
6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

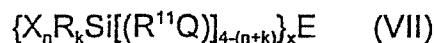
$R^{10}$  = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können;

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe;

5 e = 0, 1, 2 oder 3;

f = 0, 1, 2 oder 3, mit e + f = 1, 2 oder 3.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare  
10 Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:



- 15 in der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR'', mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

- 20 E = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung E' mit mindestens einer (für l = 1 und Q = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

R<sup>11</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

- 25 n = 1, 2 oder 3;

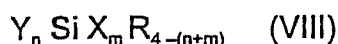
k = 0, 1 oder 2;

l = 0 oder 1;

- x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung E' minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindung in der Verbindung E' ist, wenn l = 1 und Q für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht.  
30

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel VII einsetzt, in der sich der Rest E von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit zwei oder mehr Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen ableitet.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VIII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:



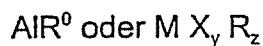
in der die Reste X und R die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonanrest enthält;

n = 1, 2 oder 3;

m = 1, 2 oder 3, mit n + m = 4.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Komponente eine oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumverbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, der Formel:



einsetzt, in der M Titan oder Zirkonium bedeutet, die Reste R, R<sup>0</sup> und X gleich oder verschieden sind, R<sup>0</sup> Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy darstellt, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2 und X und R wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat einen oder mehrere Initiatoren zusetzt und das Polykondensat thermisch, photochemisch, kovalent-nucleophil oder redoxinduziert härtet.

5

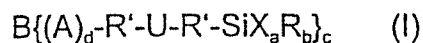
12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat vor der Polymerisation eine oder mehrere radikalisch und/oder ionisch polymerisierbare Komponenten zusetzt.

10

13. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalische Polymerisation einer oder mehrere C=C-Doppelbindungen enthaltender Verbindungen und gegebenenfalls anderer radikalisch polymerisierbarer Verbindungen und gegebenenfalls durch ionische Polymerisation einer oder mehrerer ionisch polymerisierbarer Verbindungen, durch Einwirkung von Wärme und/oder elektromagnetischer Strahlung und/oder redoxinduziert und/oder kovalent-nucleophil, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrere Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der Formel I:

15

20

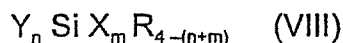


ausgewählt werden, in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

25

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisch polymerisierbare Verbindungen eines oder mehrere Silane der allgemeinen Formel VIII einsetzt:

30



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 9 definiert sind

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere radikalisch polymerisierbare Verbindungen eines oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII einsetzt:



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 7 definiert sind.

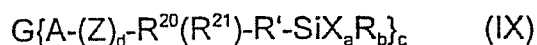
16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymerisat, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer, hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensiert.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 6 definiert sind.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel IX, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:





in der die Reste X, R und R' die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

5 G = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

10 R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R<sup>21</sup> = COOH;

oder

15 A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

20 R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Rest durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppenunterbrochen sein können, und

R<sup>21</sup> = H;

oder

25 A = O, S, NH oder COO für d = 1 und

Z = CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

30 R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R<sup>21</sup> = OH;

oder

A = O, S, NH oder COO für d = 0 und

R<sup>20</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R<sup>21</sup> = OH;

oder

A = S für d = 1 und

Z = CO und

R<sup>20</sup> = N und

R<sup>21</sup> = H;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2;

a + b = 3;

c = 1, 2, 3 oder 4;

d = 0 oder 1.

19. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 oder 2 im dentalen Bereich zur Herstellung von Füllungsmaterialien, Zementen, provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien, Verblendmaterialien, Lacken, Sealern, Haftvermittlern, Primern und Bondings.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat al Application No

PCT/EP 00/06639

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/18 C07F7/21 C08L83/10 A61K6/093

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ISHIKAWA, MITSUO ET AL: "Silicon-carbon unsaturated compounds. 33. Regiochemistry in the photochemical formation of silenes from 1,2,2,2-tetramethyl-, 1,1,2,2-tetramethyl-, and 2-ethyl-1,2,2-trimethylphenyl - vinyl disilane" ORGANOMETALLICS, vol. 10, no. 8, 1991, pages 2701-2706, XP000952617 page 2704 page 2702	1,2
X	WO 94 06807 A (DU PONT) 31 March 1994 (1994-03-31) page 19 ----- -/--	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

06/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No

PCT/EP 00/06639

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30 November 1995 (1995-11-30) & JP 07 173178 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 11 July 1995 (1995-07-11) abstract ----	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) & JP 11 001530 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD), 6 January 1999 (1999-01-06) abstract ----	1,2
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GOEDEL, WERNER A. ET AL: "Introducing rubber into the Langmuir-Blodgett technique" retrieved from STN Database accession no. 126:226116 XP002150493 abstract & POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.) (1997), 38(1), 960 , ----	1,2
A	WO 98 22521 A (GUGGENBERGER RAINER ;SOGLOWEK WOLFGANG (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE) 28 May 1998 (1998-05-28) column 3 page 6-13 page 22-24 ----	1,4,13, 19
P,X	DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29 June 2000 (2000-06-29) page 8-14 ----	1-19
P,X	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 December 1999 (1999-12-15) page 7 -page 9 -----	1,2

## ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

Continuation of box 210

Claims Nos 1-18 are not searched in part.

The initial phase of the search revealed a very large number of documents that were prejudicial as to novelty. The number is so large that it is impossible to establish from the totality of the claims which possible protection could be rightfully sought (Article 6 PCT).

For this reason, it seems impossible to carry out a meaningful research and/or establish a complete search report relating to the entire scope of the above-mentioned claim(s). The search carried out can only be considered complete for the compounds which are cited in the examples in the description on pages 30,32, 34, 36 and 38.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e)PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9406807 A	31-03-1994	US 5378790 A CA 2144639 A EP 0660839 A JP 8505363 T US 5548051 A	03-01-1995 31-03-1994 05-07-1995 11-06-1996 20-08-1996
JP 07173178 A	11-07-1995	NONE	
JP 11001530 A	06-01-1999	NONE	
WO 9822521 A	28-05-1998	DE 19648283 A AU 719390 B AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A EP 0879257 A	28-05-1998 11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 25-11-1998
DE 19860361 A	29-06-2000	WO 0042092 A	20-07-2000
EP 0963751 A	15-12-1999	JP 2000063225 A	29-02-2000

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F7/18 C07F7/21 C08L83/10 A61K6/093

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C08L A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ISHIKAWA, MITSUO ET AL: "Silicon-carbon unsaturated compounds. 33. Regiochemistry in the photochemical formation of silenes from 1,2,2,2-tetramethyl-, 1,1,2,2-tetramethyl-, and 2-ethyl-1,2,2-trimethylphenyl - vinylsilane" ORGANOMETALLICS, Bd. 10, Nr. 8, 1991, Seiten 2701-2706, XP000952617 Seite 2704 Seite 2702	1,2
X	WO 94 06807 A (DU PONT) 31. März 1994 (1994-03-31) Seite 19	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30. November 1995 (1995-11-30) & JP 07 173178 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 11. Juli 1995 (1995-07-11) Zusammenfassung ----	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30. April 1999 (1999-04-30) & JP 11 001530 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD), 6. Januar 1999 (1999-01-06) Zusammenfassung ----	1,2
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GOEDEL, WERNER A. ET AL: "Introducing rubber into the Langmuir-Blodgett technique" retrieved from STN Database accession no. 126:226116 XP002150493 Zusammenfassung & POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.) (1997), 38(1), 960 , ----	1,2
A	WO 98 22521 A (GUGGENBERGER RAINER ;SOGLOWEK WOLFGANG (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) Spalte 3 Seite 6-13 Seite 22-24 ----	1,4,13, 19
P,X	DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 8-14 ----	1-19
P,X	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) Seite 7 -Seite 9 -----	1,2



## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-18 sind teilweise nicht gesucht

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT).

Aus diesen Gründen erscheint die Durchführung einer sinnvollen Recherche und/oder die Erstellung eines vollständigen Recherchenberichtes bezüglich des gesamten Umfangs des/der oben genannten Patentanspruches/Patentansprüche unmöglich. Daher kann die durchgeführte Recherche und der Recherchenbericht nur als vollständig gelten für die Verbindungen, die in den Beispielen auf den Seiten 30, 32, 34, 36 und 38 der Beschreibung erwähnt sind.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06639

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9406807 A	31-03-1994	US 5378790 A	03-01-1995
		CA 2144639 A	31-03-1994
		EP 0660839 A	05-07-1995
		JP 8505363 T	11-06-1996
		US 5548051 A	20-08-1996
JP 07173178 A	11-07-1995	KEINE	
JP 11001530 A	06-01-1999	KEINE	
WO 9822521 A	28-05-1998	DE 19648283 A	28-05-1998
		AU 719390 B	11-05-2000
		AU 5484998 A	10-06-1998
		CA 2246163 A	28-05-1998
		CN 1209821 A	03-03-1999
		EP 0879257 A	25-11-1998
DE 19860361 A	29-06-2000	WO 0042092 A	20-07-2000
EP 0963751 A	15-12-1999	JP 2000063225 A	29-02-2000